

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-154596  
 (43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.CI. H05B 33/22  
 H05B 33/14

(21)Application number : 09-320947 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

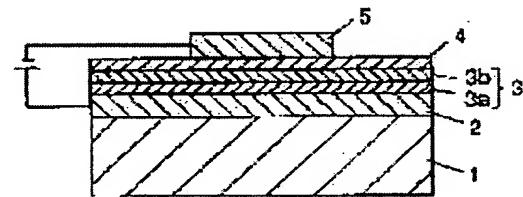
(22)Date of filing : 21.11.1997 (72)Inventor : GYOTOKU AKIRA  
 HARA SHINTARO

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element by which luminance is not reduced even if it is continuously used for many hours and which can maintain the high service life and can expand its application range.

SOLUTION: At least a transparent electrode 2, an organic thin film layer and a cathode 5 are laminated in order on a glass substrate 1, and the organic thin film layer is formed of a hole transport layer 3 laminated/formed on the transparent electrode 2 and a light emitting layer 4 laminated/formed on it, and the hole transport layer 3 is formed of a laminated structure of a lower layer 3a having a characteristic of a low glass transition point and of a small energy barrier between it and an anode and an upper layer 3b having a characteristic of a glass transition point higher than this lower layer 3a, and attenuation of light emitting luminance with the lapse of time can be restrained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-154596

(43)公開日 平成11年(1999)6月8日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 05 B 33/22  
33/14

識別記号

F I

H 05 B 33/22  
33/14

C  
A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-320947

(22)出願日 平成9年(1997)11月21日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 行徳 明  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 原 慎太郎  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

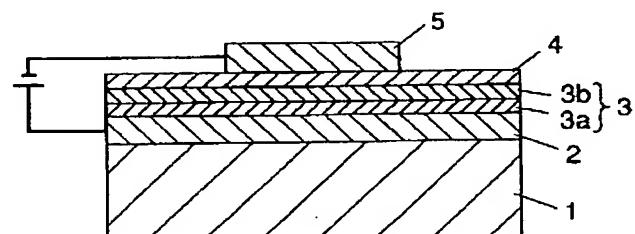
(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子

(57)【要約】

【課題】 長時間継続して使用しても輝度の低下がない  
高寿命を維持でき、その適用範囲を拡大できる有機EL  
素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 ガラス基板1上に、少なくとも透明電極  
2と有機薄膜層と陰極5とを順に積層し、有機薄膜層を  
透明電極2上に積層形成したホール輸送層3とその上に  
積層形成した発光層4とし、ホール輸送層3を、ガラス  
転位点が低く且つ陽極との間のエネルギー障壁が小さい特  
性を持つ下層3aと、この下層3aよりも高いガラス転  
位点を持つ特性の上層3bとの積層構造とし、発光輝度  
の経時的な減衰を抑制可能とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、少なくとも陽極と有機薄膜層と陰極とを順に積層し、有機薄膜層を陽極上に積層形成したホール輸送層とその上に積層形成した発光層とした有機エレクトロルミネセンス素子であって、ホール輸送層を、ガラス転位点が低く且つ陽極との間のエネルギー障壁が小さい特性を持つ下層と、この下層よりも高いガラス転位点を持つ特性の上層との積層構造としてなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項2】請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子であって、前記記載のホール輸送層が、下層のホール輸送層と、この下層のホール輸送層と比べて大きな分子数を持つ上層との積層構造としてなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネセンス素子（以下、「有機EL素子」と記す）に係り、特に基板上に積層するホール輸送層の改良により高寿命を達成し得る有機EL素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】たとえば、液晶ディスプレイのパックライトや各種のディスプレイの表示・光通信の光源などとして用いられる有機EL素子は、発光材料や層構造を変化させることによって、従来の無機EL素子では困難であった青色発光を含む種々の発光波長が得られることから、各種の発光デバイスやカラーディスプレイの分野に広く利用されるようになった。

【0003】有機EL素子は、ガラス基板の表面に発光に必要な各種の薄膜層を積層するというものが基本的な構成であり、その概略断面図を図4に示す。

【0004】図4において、ガラス基板51の表面には、透明導電膜としてたとえばITO膜を成膜して陽極52としたものを予め準備し、これを抵抗加熱真空蒸着装置に供給して有機層を積層形成する。この有機層としては、たとえばTPDを材料とするホール輸送層53及びたとえばAlq<sub>3</sub>を材料とする発光層54がそれぞれ順に蒸着される。そして、この発光層54の上に陰極55が蒸着され、これらの蒸着層が水に弱いことから保護膜（図示せず）で被覆し、これを装置から取り出すことによって製品が得られる。

【0005】以上の構成を持つ有機EL素子では、陽極52をプラス極と共に陰極55をマイナス極として直流電圧または直流電流を印加すると、陽極52からホール輸送層53を介して発光層54に正孔が注入され、陰極55から発光層54に電子が注入される。そして、発光層54では正孔と電子の再結合が生じ、これに伴って生成される励起子が励起状態から基底状態へ移行するときに発光現象が起き、この発光をガラス基板51の底面側を光取出し面として放出する。

【0006】このような発光原理による有機EL素子の発光特性の向上を図るため、ホール輸送層53と発光層54の積層体からなる有機薄膜層の構成やこれに用いる有機材料の改良が従来から行われ、陽極52及び陰極55についても最適材料の探究が進んでいる。

【0007】また、発光特性の向上の一つとして、有機EL素子の寿命の改善も従来からの大きな課題である。すなわち、有機EL素子はその発光面に未発光部が多数存在していて一様な面発光素子が得られにくくことが知られており、保存時や連続発光時における未発光部の増加だけでなく、輝度低下についてはその経時劣化が著しいとされている。このため、特に連続的に長時間に亘って駆動を続けると輝度の低下を免れ得ないことが通常であり、経時変化が少なくて長寿命化が今後の開発の中でも重要である。

【0008】有機EL素子の寿命改善として、従来から、図4に示した例におけるホール輸送層53について様々な改良が加えられてきた。すなわち、ホール輸送層53は正孔を注入してキャリア（正孔）を発光層54まで運ぶ機能を担うものであり、このような正孔の注入及びキャリアの搬送に関する特性は、イオン化ポテンシャル及びキャリア移動速度で大きく左右される。そして、ホール輸送層53は、多くの場合アモルファス構造を有しているため、熱負荷を受けたときに結晶化が起きれば、イオン化ポテンシャル及びキャリア移動速度の値が劣化する。したがって、ホール輸送層53は発光輝度の低下の関連性が強いことができ、有機EL素子の寿命改善のためには、たとえば発光層54等の他の要素を対象とするよりも有効と考えられる。

【0009】一方、ホール輸送層53に比べて発光層54は、アモルファスというよりもむしろ結晶質（微結晶）に近い性質を持つので、熱による劣化という概念よりも発光による光酸化で起きる分解や電気化学的劣化による影響のほうが大きい。

【0010】このような背景から、ホール輸送層53の材料設計についての従来からの一般的な指針は、ホール輸送層53を形成している有機薄膜のガラス転位点T<sub>g</sub>を上げる向きに操作するというものである。有機化学の分野におけるガラス転位とは、部分的に結晶化した高分子の非晶質領域で粘性または弾性を有する状態から硬くて比較的脆い状態へ変化することをいい、通常は温度変化によってもたらされる。そして、有機EL素子のホール輸送層53は発光輝度及びその維持について、ホールを効率よく陽極から注入ししかもそのホールを発光層54まで運び、更にそれらを経時変化がなく安定に維持しなければならないという因子となるので、ガラス転位点T<sub>g</sub>が高いものとするのが有効とされている。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】ところが、本発明者等の知見によれば、ホール輸送層53のガラス転位点T<sub>g</sub>

を高くすることだけが、必ずしも発光輝度の低下を抑え寿命も向上させる条件となり得るものではなく、発光層54との極めて薄い界面(数nm程度)で起きる発光層54とホール輸送層53との間の劣化現象が寿命を大きく左右することが明らかになった。

【0012】すなわち、ホール輸送層53は、一種類の単層の有機薄膜としたものと、多層の有機薄膜を積層したものとに分けることができるが、いずれにおいても図4に示したようにITO膜を利用した陽極54の上に積層されるので、高い耐熱性と陽極52との間でのエネルギー障壁が小さいことが要求される。そして、現在のところでは、このような条件を満たす材料は未だ見いだされていない状況にあり、したがって図示の例のようにホール輸送層53を単層としたものでは、そのガラス転位点Tgを上げることで高耐熱性を持たせることだけが可能であり、十分な効力を奏し得るとはいえない。

【0013】一方、従来から、ホール輸送層53を多層化するという概念は既に知られており、たとえば米国特許第4,720,432号明細書に示されているように、銅フタロシアニンと低分子芳香族第3級アミンの重合層や、第40回応用物理学学会関連連合講演会、30a-SZK-14(1993)記載のスターバストアミン系とTPDの重合層等がある。

【0014】しかしながら、これらはいずれも陽極(ITO)とのコンタクト性を高めることを目的としたものに過ぎず、銅フタロシアニンやスターバストアミン系の有機材料をバッファ層として配した構成としたものである。そして、銅フタロシアニンやスターバストアミン系は、その上に形成する低分子芳香族やTPDと比べて高いTgを有していて、素子の寿命の向上は期待できない。また、銅フタロシアニンやスターバストアミン系は、その上に形成する低分子芳香族やTPDと比べて分子数の大きな構造を有している。従って、同様に素子の寿命の向上は期待できない。

【0015】このように、従来の有機EL素子では、輝度低下を抑えて寿命を向上させ得るという可能性が残されているホール輸送層についての最適化が未だ達成されていないのが現状であり、その寿命向上の限界から素子の適用範囲にも制約を受けている。

【0016】本発明において解決すべき課題は、長時間継続して使用しても輝度の低下がない高寿命を維持できその適用範囲を拡大できる有機EL素子を提供することにある。

### 【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に、少なくとも陽極と有機薄膜層と陰極とを順に積層し、有機薄膜層を陽極上に積層形成したホール輸送層とその上に積層形成した発光層とした有機エレクトロルミネセンス素子であって、ホール輸送層を、ガラス転位点が低く且つ陽極との間のエネルギー障壁が小さい特性を持つ下層

と、この下層よりも高いガラス転位点を持つ特性の上層との積層構造としてなることを特徴とする。

【0018】この構成により、発光輝度の経時的な減衰を抑制して高寿命の発光素子として利用分野の展開が可能となる。

### 【0019】

【発明の実施の形態】請求項1に記載の発明は、基板上に、少なくとも陽極と有機薄膜層と陰極とを順に積層し、有機薄膜層を陽極上に積層形成したホール輸送層とその上に積層形成した発光層とした有機エレクトロルミネセンス素子であって、ホール輸送層を、ガラス転位点が低く且つ陽極との間のエネルギー障壁が小さい特性を持つ下層と、この下層よりも高いガラス転位点を持つ特性の上層との積層構造としてなるものであり、陽極側の下層はホールを効率よく注入・運搬し、ガラス転位点の高い上層によって高い寿命を保ち、しかも特性に優れ、信頼性を高めるという作用を有する。

【0020】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子であって、ホール輸送層が下層と、この下層よりも大きな分子数を持つ上層との積層構造としてなるものであり、陽極側の下層はホールを効率よく注入・運搬し、分子数の高い上層によって高い寿命を保ち、しかも特性に優れ、信頼性を高めるという作用を有する。

【0021】以下に、本発明の実施の形態の具体例を図面を参照しながら説明する。図1は本発明の一実施の形態による有機EL素子の概略を示す縦断面図である。

【0022】図1において、透明のガラス基板1の上に透明の導電性膜として従来から知られているITO(インディウム・ティン・オキサイド)を材料として形成した透明電極2が積層され、この透明電極2の上にはホール輸送層3及びトリス(8-キノリノール)アルミニュウム錯体(A1q3)を素材とする発光層4が順に積層されて有機薄膜を形成し、更に発光層4の上には金属素材の陰極5が形成されている。

【0023】透明電極2は従来周知のマスクパターンによるパターニングによって形成され、ホール輸送層3、発光層4及び陰極5も同様に従来から広く行われている真空蒸着法によって形成される。そして、透明電極2は200nm程度、ホール輸送層3は50~100nm程度、発光層4は50~100nm程度及び陰極5は200nm程度である。

【0024】ホール輸送層3は、透明電極2上に積層される下層3aとこの上に更に積層形成した上層3bの2層の重合層であり、それぞれのガラス転位点Tgはそれぞれ60°C及び130°C程度である。

【0025】このように発光層4はガラス転位点Tgの値が異なる下層3a及び上層3bの重合層とし、ガラス転位点Tgは下層3aのほうが小さくて上層3bのほうが相対的に大きい。そして、下層3aは透明電極2との

間のエネルギー障壁が小さくなるように材料を選択すれば、発光層4からの光がガラス基板1の底面から取り出されるときの発光輝度の劣化を抑えることができる。

【0026】ここで、ホール輸送層3は、陽極として形成されている透明電極2からの正孔の注入を効率よく行なうためと、正孔を効率よく発光層4に注入するため、イオン化ポテンシャルの値が重要である。また、陰極5から発光層4に注入された電子が透明電極2に入らないようにブロッキングするための電子親和力の値も重要である。更に、注入された正孔を発光層4まで効率よく運ぶためのキャリア移動度も、素子を効率よく発光させるための不可欠な因子である。これらの全ての特性を満足し、更に高い寿命を得るために高いT<sub>g</sub>を有するホール輸送層3を見い出すことは、現段階においても非常に困難である。

【0027】これに対し、ホール輸送層3を多層化してそれぞれの機能を分離させたり、前述した米国特許第4,720,432号明細書に記載のように、透明電極2を形成するITO膜との付着力を向上させるという別の意味での改善を付加させる試みが既になされている。本発明者等は、発光層4とホール輸送層3の界面で引き起こされる様々な劣化が、素子の連続稼働寿命に大きく影響することを見い出し、その劣化層は数nm程度と非常に薄い層であることを確認した。有機EL素子の発光特性においては、ホール輸送層3が数nm程度と非常に薄い層であれば、たとえこのホール輸送層3のキャリア輸送能力が劣っていたとしても、大きな影響を与えない。したがって、透明電極2からの効率のよい正孔の注入のために必要なイオン化ポテンシャルの値が適していなくても、またキャリア輸送能力が劣ったとしても、発光層4への正孔の注入を効率よく行なうのに必要な電子親和力の値が発光層4と適し且つT<sub>g</sub>の高い正孔輸送材料を極めて薄くして発光層4との界面に配置し、透明電極2側にはT<sub>g</sub>は低いけれどもイオン化ポテンシャルの値が透明電極2と適し且つ正孔を効率よく運ぶためのキャリア移動度が高くて、しかも電子をブロックするための電子親和力の値が低い（絶対値）ホール輸送層を用いれば、発光特性が良好でしかも寿命も長くて高い信頼性を有した有機EL素子を得ることが可能となる。

【0028】なお、発光層4側に配するホール輸送層3が優れたキャリア輸送能力を有しているのであれば、その膜厚はごく薄くする必要はない。

【0029】このように、T<sub>g</sub>は高く信頼性には優れているが特性上問題があったが、本発明は、有機EL素子の正孔輸送材として、これまで使用できなかつた種々の有機材料を応用できるという材料選択肢の面からも有益さをもたらす。また、これまで有機EL素子に応用することさえ考えなかつた非常に信頼性の高い材料を用いて非常に高い寿命を有する有機EL素子を得られるという可能性がある。

【0030】また、発光特性については、ホール輸送層3の材料の仕事関数や電子親和力がその良否を決める因子となり得ることは明らかである。したがって、下層3aとして寿命特性が劣るものであっても仕事関数及び電子親和力が発光特性について好適な条件を満足する材料を選択しさえすれば、良好な発光特性が確保できることは既に述べたとおりである。そして、素子の寿命についてはホール輸送層3と発光層4との界面の状況が支配的であるという本発明者等の知見により、上層3bには発光層4への正孔の注入が効率よくできる仕事関数を満足し且つ高いガラス転位点T<sub>g</sub>を持つ材料を選べば、発光特性が良好で寿命も高い素子を得ることが可能となる。

【0031】このように、本発明では、発光層3の下層3aと上層3bの重合によって発光輝度の低下の防止が可能であるが、たとえば図2に示すように上層3bと同じ組成のものを第1層3cとして下側に配置し、下層3aと同じ組成を第2層3dとして重合したものでは、寿命が短くなる。その理由は次のとおりである。

【0032】すなわち、有機EL素子の駆動時の輝度低下は、ホール輸送層3と発光層4との界面で起きる劣化が支配的である。低いガラス転位点T<sub>g</sub>を持つ有機材料は、高いガラス転位点T<sub>g</sub>を持つ材料と比べると、熱による構造変化を起こしやすい。これに対し、発光層4側に配した構造では、通電によるジュール熱や外部環境の熱により、分子が動きやすくなり、このため発光層4との反応が起き、駆動時の輝度の低下を引き起してしまふものと考えられる。

【0033】

【実施例】図1に示した素子の構成において、ガラス基板1の層厚：1mm、透明電極2の層厚：200nm、ホール輸送層3の層厚：50nmであって下層3a：40nm及び上層3b：10nm、発光層4の層厚：75m及び陰極5の層厚：200nmのものを製作した。そして、（表1）に示すように、上層3bをTPOTA及び下層3aをTPDとしたものを実施例1とし、下層3aをTPD及び上層3bをトリフェニルアミン4量体としたものを実施例2とする。

【0034】また、比較例として、図2に示した素子の構成において、第1層3c及び第2層3dをそれぞれ本発明における上層3b及び下層3aと同じ組成であって同じ層厚のものを製作した。すなわち、（表1）に示すように、本発明の実施例1及び実施例2のそれぞれについて下層3aと上層3bとを上下逆にしたものを比較例1及び比較例2とする。

【0035】（表1）は本発明の実施例と比較例のそれぞれについての寿命時間を半減期間として表したものであり、（表2）にTPD、TPOTA及びトリフェニルアミン4量体のT<sub>g</sub>（℃）の値を示す。また、図3は各実施例及び比較例について輝度の経時的变化を実験によって求めたプロットであり、表1に示した半減期間の値

はこのプロットに基づく。

【0036】

【表1】

	有機材料	寿命(半減期間) hr
実施例1	TPOTA/TPD	3000
比較例1	TPD/TPOTA	100~200
実施例2	トリフェニルアミン4量体/TPD	2000
比較例2	TPD/トリフェニルアミン4量体	100~200

※ 有機材料の欄は上層/下層として示す。

※ TPOTAは  
4, 4', 4''-tri(N-phenoxazinyl)triphenylamine である。

【0037】

【表2】

有機材料	Tg (°C)	寿命(半減期間) hr
TPD	63	100~200
TPOTA	145	—
トリフェニルアミン4量体	130	—

【0038】図3のプロット線図から明らかなように、本発明の実施例1及び2の構成では、比較例1及び2のものと比べると、明らかに発光輝度の経時的な減衰の割合が小さい傾向にある。

【0039】本発明の実施例と比較例との相違は、実施例1及び2における下層3a及び上層3bの関係が比較例1及び2ではそれぞれ上下反転した位置関係になっていることだけであり、ガラス転位点Tgの値の関係も逆になっている。したがって、ホール輸送層3を上下の2層の重合としたときには、ITOの透明電極2側の下層3aのガラス転位点Tgが小さくて上層3bのガラス転位点Tgが大きいという関係とすることが、発光輝度の低下を抑制する因子であることが判る。

【0040】

【発明の効果】請求項1の発明では、発光層側に高いガラス転位点を持つホール輸送層を配することで、連続駆動時における輝度減衰の原因となる発光層との拡散反応を抑えることができるので、発光輝度の経時的な減衰が抑えられ、発光素子の寿命を格段に長くすることができる。したがって、従来では素子の適用分野が限られる傾向にあったが、寿命向上により各種のディスプレイ装置等への適用が可能となる。

【0041】請求項2の発明では、発光層側に分子数の大きいホール輸送層を配することで、連続駆動時における

輝度減衰の原因となる発光層との拡散反応を抑えることができるので、発光輝度の経時的な減衰が抑えられ、発光素子の寿命を格段に長くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態による有機EL素子の概略を示す縦断面図

【図2】図1の有機EL素子においてホール輸送層の下層と上層とを上下反転した重合としたときの概略を示す縦断面図

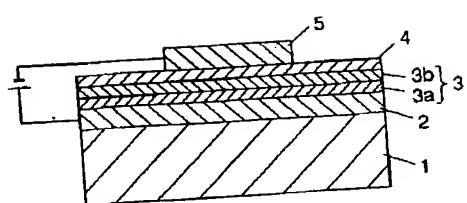
【図3】本発明の実施例と比較例の発光輝度の経時的な変化を示すプロット線図

【図4】従来例であってホール輸送層を単層とした例の有機EL素子の概略縦断面図

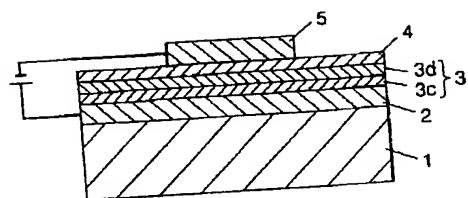
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明電極
- 3 ホール輸送層
- 3a 下層
- 3b 上層
- 3c 第1層
- 3d 第2層
- 4 発光層
- 5 陰極

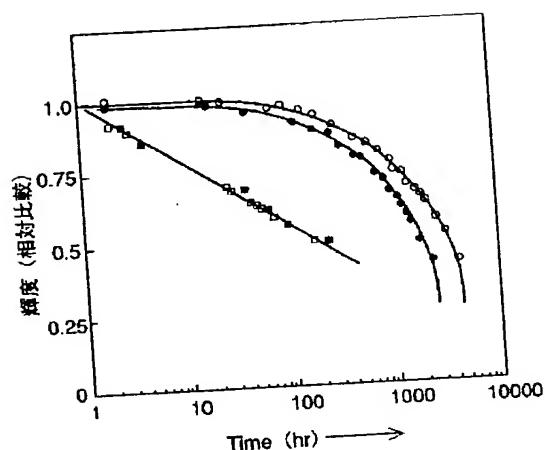
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

